ZUR KENNTNIS
DES
PARA-PHENYLENDIAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT
ERLANGEN

VORGELEGT VON

JOHANNES SCHARRER
AUS NÜRNBERG.

WÜRZBURG.
DRUCK DER STAHEL'SCHEN K. HOF-BUCHDRUCKEREI.
1892.

MEINER LIEBEN MUTTER

UND DEM

ANDENKEN MEINES TEUREN VATERS.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *O. Fischer*, für die vielfache freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0133

Zur Geschichte des Para-Phenylendiamins.

Das p-Phenylendiamin wurde im Jahre 1863 von *A. W. von Hofmann*[1]) aus dem β-Nitranilin durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure dargestellt. *Martius* und *Griess*[2]) erhielten dasselbe im Jahre 1866 aus dem Amidoazobenzol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure, wobei ersteres eine Spaltung in Anilin und p-Phenylendiamin erleidet. Im Jahre 1872 erhielt es *Griess*[3]) bei der Destillation von von p-Diamidobenzol. *J. Lermontow*[4]) beobachtete im gleichen Jahre die Bildung des p-Phenylendiamins, als er Dinitroazobenzol, Hydrazoanilin oder endlich Diphenin mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlussrohre auf 100° erhitzte. Desgleichen hat *Haarhaus*[5]) die Entstehung des p-Phenylendiamins aus Hydrazoanilin und Schwefelammonium gezeigt. *Hobrecker*[6]) behandelt zu seiner Darstellung Acet-p-Nitranilid mit Zinn und Salzsäure. *Zincke* und *Rinne*[7]) erhielten es auf die gleiche Art aus dem p-Dinitrobenzol.

---

1) J. 1863; 422.
2) Z. 1866; 136.
3) B. V; 251.
4) B. V; 235.
5) An. Chem. Pharm. 135, 164.
6) B. V; 290.
7) B. VII; 1531.

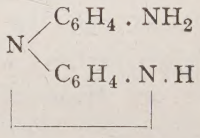
Zur Gewinnung der freien Base destillierten *Biedermann* und *Ledoux*[1]) deren trockenes salzsaures Salz mit wasserfreier getrockneter Soda.

Seit der Entdeckung des Para-Phenylendiamins durch *A. W. von Hofmann* sind mit demselben die vielfachsten Versuche angestellt worden.

Das p-Phenylendiamin, sowie seine Abkömmlinge lassen sich beim Erwärmen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu Chinon, respective zu dessen Homologen oxydieren.

Ausserdem bildet das p-Phenylendiamin das Ausgangsmaterial für eine Reihe von Farbstoffen, welche in der Technik vielfach Verwendung finden.

So entstehen durch Zusammenoxydieren von p-Diaminen mit Monoaminen in der Kälte die „Indamine", deren einfachster Repräsentant das Indamin, Phenylenblau $C_{12}H_{11}N_3$, folgende Konstitution besitzt:

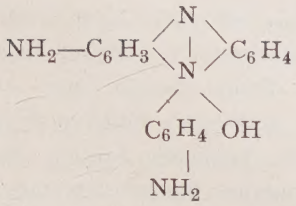


Durch Oxydation eines Gemenges von p-Phenylendiamin mit Monaminen in der Wärme entstehen hingegen die „Safranine".

Dem einfachsten Vertreter dieser wichtigen Gruppe von Farbstoffen, dem Phenosafranin, kommt wahrscheinlich folgende Konstitution zu:

---

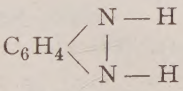
[1]) B. VII; 1531.



Ernst von Bandrowski[1]) erhielt durch Oxydation des p-Phenylendiamins eine neue Verbindung, welcher nach der Analyse die Formel $C_6H_6N_2$ entspricht. Er beobachtete zunächst die Entstehung von dunkelgrünen, rot durchscheinenden Krystallen beim längeren Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von freiem oder salzsaurem p-Phenylendiamin an der Luft. Eine schnellere Durchführung dieses Oxydationsprozesses führte *Bandrowski* durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd, desgleichen beim Durchleiten von Sauerstoff durch die wässrige Lösung herbei. Völlig quantitativ gelang ihm die Ueberführung von p-Phenylendiamin in $C_6H_6N_2$ bei Anwendung von Ferricyankalium. Der Prozess verläuft im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + O = H_2O + C_6H_6N_2. —$$

Nach seiner Entstehung bezeichnete *Bandrowski* diesen Körper als ein Para-Hydrazophenylen und gab ihm die folgende Konstitutionsformel:



Gegen diese Formel spricht die Darstellung eines Acetylproduktes $C_6H_5N_2(C_2H_3O)$, welche ebenfalls *Bandrowski* gelang — für sie jedoch die Thatsache, dass bei Einwirkung von reducierenden Agentien auf die salzsaure Lösung das p-Phenylendiamin nicht regenirt wird.

---

[1]) Monatshefte f. Ch. X. 123.

Ferner gelang es noch *Bandrowski*, eine Oxydation des von *Calm* dargestellten Diphenylparaphenylendiamins auszuführen. Zu diesem Zwecke fand er zwei Methoden. Nach der ersten oxydierte *Bandrowski*[1]) die vorher mit Aetzkali versetzte, kochende Lösung des Diamins durch Einleiten eines langsamen Sauerstoffstromes; nach der zweiten Methode setzte er von Zeit zu Zeit Wasserstoffsuperoxyd zur kochenden alkoholischen Lösung der Base. In beiden Fällen erhielt genannter Forscher das Diphenylparazophenylen, das er als Derivat des obenerwähnten Hydrazophenylens betrachtet.

Für diesen Oxydationsprozess lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + O = H_2O$$

$$+ C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}N - C_6H_5\\|\\N - C_6H_5\end{matrix} \quad . —$$

Ganz den gleichen Körper erhielt *Bandrowski* aus dem Dinitrodiphenyl-para-phenylendiamin durch einstündiges Kochen.

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}N\,(C_6H_5)\,NO\\N\,(C_6H_5)\,NO\end{matrix} = 2\,NO$$

$$+ C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}N - C_6H_5\\|\\N - C_6H_5\end{matrix} \quad . —$$

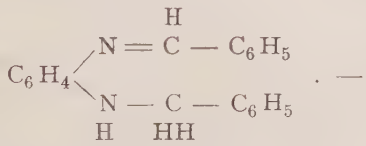
Durch diese Arbeiten hat *Bandrowski* gezeigt, dass bei der Oxydation des p-Phenylendiamins je ein Wasserstoff-

---

[1]) Monatshefte f. Ch. 1887. VIII. 478.

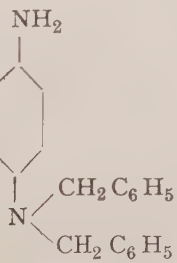
atom in der Darstellung wegoxydiert wird und die freiwerdenden Valenzen der Stickstoffatome unter sich in Bindung treten.

Das in dieser Arbeit beschriebene Dibenzyl-para-Phenylendiamin wurde ebenfalls der Oxydation unterworfen, um zu sehen, ob nach dem Eintritt zweier Benzylgruppen in das p-Phenylendiamin dieses analoges Verhalten zeige. Hier wurde jedoch ein anderes Verhalten beobachtet. Während an einer Benzylgruppe Oxydation stattfindet, bleibt die andere völlig intakt. Es resultiert in diesem speziellen Falle ein Dihydrodibenziliden-p-Phenylendiamin von folgender Konstitution:



Benzyl-Derivate des Para-Phenylendiamins.

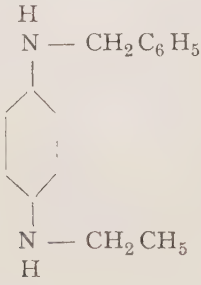
Matzudaira [1]) erhielt im Jahre 1887, als er Nitrodibenzylanilin mit Zinn und Salzsäure der Reduktion unterzog, ein Amidodibenzylanilin, von der Konstitution:



1) B. XX. 1887; 1614.

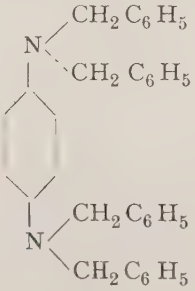
Dasselbe schmilzt zwischen 89 und 90° und erleidet beim Behandeln mit Salzsäure in der Wärme eine Rückbildung in p-Phenylendiamin unter Abspaltung von Benzylchlorid.

Das in dieser Arbeit beschriebene Dibenzyl-p-Phenylendiamin besitzt jedoch, wie durch die Darstellung der Acetylverbindung, des Dinitrosamins und besonders bei der Oxydation durch Entstehung des Dihydrodibenziliden-p-Phenylendiamins bewiesen wird, die folgende Konstitutionsformel:



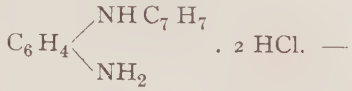
Das p-Phenylendiamin ist ferner fähig mit Benzylchlorid direkt in Reaktion zu treten. So erhielten *R. Meldola* und *J. H. Coste*[1]) bei Einwirkung von Natronlauge und Benzylchlorid auf p-Phenylendiamin dessen Tetrabenzyl-Verbindung mit dem Schmelzpunkte bei 149°.

Dieser kommt die folgende Konstitutionsformel zu:

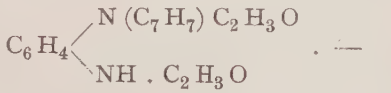


[1]) Journal of the Chem. Soc. 1889. Vol. 55. 590—602.

Ferner erhielten beide auch ein Benzyl-p-Phenylendiamin vom Schmelzpunkte 30° durch Reduktion von Benzyl-p-nitroanilin mit Zinn und Salzsäure. Es resultierte hierbei das salzsaure Salz, aus welchem sie mittelst Alkali die freie Base darstellten. Das salzsaure Salz besitzt die Formel:



Die Base besitzt auch die Fähigkeit, eine Acetylverbindung zu liefern, deren Schmelzpunkt bei 116,5—117° liegt und welcher folgende Konstitution zukommt:



Dieses Benzyl-p-Phenylendiamin scheint identisch zu sein mit dem von *Boeddinghaus* [1]) dargestellten ebenfalls bei 30° schmelzenden Körper. Er erhielt ihn durch Reduktion von Benzyl-p-nitroanilin mit Zinn und Salzsäure.

Das in dieser Arbeit beschriebene Dibenzyl-p-Phenylendiamin wurde ebenfalls durch Einwirkung von Benzylchlorid auf p-Phenylendiamin erhalten. Hiebei entstand jedoch neben der Dibenzylverbindung noch ein Triphenylmethanderivat. Es erfolgt nämlich, sowie salzsaures p-Phenylendiamin sich bildet, alsbald eine Condensation im Benzolkerne.

In diesem Falle verhält sich das p-Phenylendiamin analog dem Anilin, das beim Erwärmen mit Benzaldehyd Benzilidenanilin, beim Erwärmen mit Benzaldehyd und salzsaurem Anilin jedoch das Diamidotriphenylmethan liefert.

---

[1]) An. 263; 302.

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft teilte *Otto Fischer* [1] mit, dass die aus primären Basen entstehenden Benzylidenverbindungen durch Natrium oder Natriumamalgam in alkoholischer Lösung eine Reduktion erleiden.

So erhielt *Otto Fischer* auf diese Weise aus Benzylidenanilin das Benzylanilin [2]), auf gleiche Weise stellte er aus dem Hydrobenzamid das Dibenzylamin dar. In letzterem Falle entstand nebenbei noch Monobenzylamin.

Nach diesem Verfahren von *Otto Fischer* stellte *C. Heucke* [3]) aus dem Benzyliden-p-Amidodiphenylamin durch Reduktion mit der vierfachen Menge Natriums in alkoholischer Lösung das Benzyl-p Amidodiphenylamin dar.

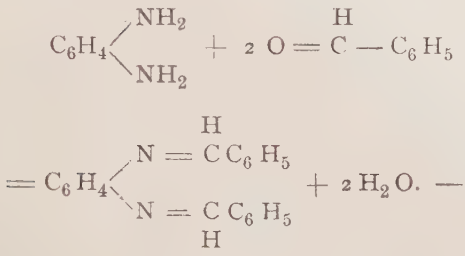
Auch ich versuchte das Dibenzyl-p-Phenylendiamin nach dieser Methode zu erhalten und gelang dies auch; allerdings erhielt ich stets sehr schlechte Ausbeuten.

Kurz erwähnt sei hier noch die *Ladenburg* und *Engelbrecht* [4]) im Jahre 1878 gelungene Condensation von p-Phenylendiamin mit Benzaldehyd. 1 Molekül dieser Base und 2 Moleküle genannten Aldehyds wurden längere Zeit auf 110—120° erhitzt. Es entstand hierbei eine selbst bei dieser Temperatur feste Masse, welche mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wurde. Diese Lösung, welche beim Erkalten ein Oel ausscheidet, wurde abfiltriert und mit Kali gefällt. *Ladenburg* und *Engelbrecht* erhielten ein Oel, das bald zur Trockne erstarrt. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 138—140°. Eine weit bessere Ausbeute erhielten sie, als die Masse nach dem Erhitzen mit Alkohol ausgezogen und mehrfach daraus umkrystallisiert wurde.

---

1) B. XIX. 748.
2) An. 241; 330 u. 331.
3) An. 255; 189.
4) B. XI. I. 599.

Der Vorgang der Condensation erfolgt nach der Gleichung:

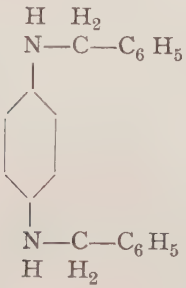


Auf völlig analoge Weise stellte ich die in dieser Arbeit beschriebenen Condensationsprodukte des p-Phenylendiamins mit Ortho- nnd mit Para-Oxybenzaldehyd dar.

Auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. *Otto Fischer* stellte ich zunächst eine grössere Menge des *Ladenburg*- und *Engelbrecht*'schen Dibenzyliden-p-Phenylendiamins dar, um sein Verhalten bei der Reduktion näher zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

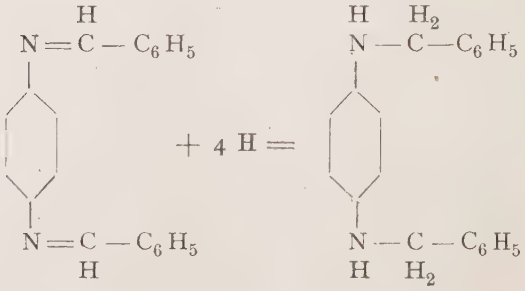
Dibenzyl-p-Phenylendiamin.



Dibenzyliden-p-Phenylendiamin wurde in der zwanzigfachen Menge absoluten Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und langsam in kleinen Portionen die zwei- bis dreifache Menge des zur Reduktion erforderlichen metallischen Natriums allmälich zugegeben.

Die anfangs gelb gefärbte Lösung nahm mit der Zeit eine rotbraune Färbung an und wurde, nachdem alles Natrium aufgebraucht war, noch einige Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Aus der abgekühlten Lösung fiel auf Zusatz von distilliertem Wasser das Dibenzyl-p-Phenylendiamin in krystallinischer Form aus.

Der Reduktionsprozess geht folgendermassen vor sich:



Nach dem Trocknen der Base darf dieselbe beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure kein Benzyaldehyd abspalten. Ist dies jedoch der Fall, so ist dieselbe noch mit unverändertem Dibenzyliden-p-Phenylendiamin verunreinigt, und muss alsdann nochmals erwähnter Reduktionsprozess vorgenommen werden.

Der Schmelzpunkt der reinen Base liegt bei 104°. Sie ist löslich in Alkohol und Ligroin und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in Form schwach gelb gefärbter Blättchen, welche einen fettartigen Glanz besitzen und dem Lichte ausgesetzt allmälich sich bräunen. In kaltem und heissem Wasser ist die Base vollständig unlöslich. Sie lässt sich im Vacuum unzersetzt destillieren; man erhält in der Vorlage ein gelbliches Oel, das alsbald zu einem Krystallbrei erstarrt.

Da jedoch nach dieser Methode die Ausbeute trotz vielfältiger Versuche stets eine höchst geringe an reinem Material ergab, wurde versucht, das Dibenzyl-p-Phenylendiamin auf anderem Wege in grösserer Menge zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde ein Molekül p-Phenylendiamin mit

zwei Molekülen Benzylchlorid 6—8 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt.

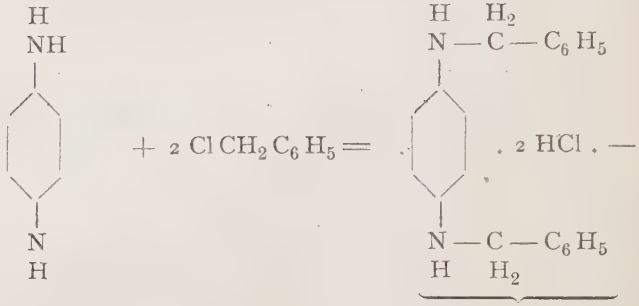
Es entsteht hierbei eine selbst bei dieser Temperatur feste Masse von rötlich-brauner Farbe. Dieselbe wurde mit heissem Wasser aufgenommen und mit Wasserdampf das unveränderte Benzylchlorid abdestilliert. Die schwach rötlich gefärbte Lösung wurde durch Filtrieren von dem unlöslich gebliebenen Teil getrennt. Letzterer besteht aus einem braunen, harzartigen Oele, das auf dem Filter zurückbleibt und nach einiger Zeit zu einer festen, glasartigen Masse erstarrt.

Das Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Natronlauge gefällt; ich erhielt einen schwach gelblich gefärbten flockigen Niederschlag. Derselbe bestand aus Dibenzyl-p-Phenylendiamin gemengt mit unverändertem p-Phenylendiamin.

Durch Auskochen mit heissem Wasser wurde letzteres von dem in Wasser völlig unlöslichen Dibenzyl-p-Phenylendiamin getrennt.

Aus Alkohol mehrfach umkrystallisiert, erhielt man die reine Base in Form fettglänzender, schwach gelb gefärbter Blättchen vom Schmelzpunkte 104°. Dieser Körper ist vollständig identisch mit dem aus Dibenzyliden-p-Phenylendiamin durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung erhaltenen Produkte.

Der Vorgang dürfte im Sinne der folgenden Gleichung von Statten gehen:



Salzsaures Dibenzyl-p-Phenylendiamin.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1506 gr Substanz gaben 0,4595 gr CO_2 und 0,0955 gr H_2O.

II. 0,1540 gr Substanz gaben 13,5 ccm N bei 13^0 und 742 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H_4(NH\,C_7H_7)_2$		I.	II.
$= C_{20}H_{20}N_2$:			
C	83,33	83,20	—
H	6,94	7,03	—
N	9,72	—	10,11.

Mit Schwefelsäure und Dikaliumdichromat behandelt erleidet das Dibenzyl-p-Phenylendiamin in der Wärme eine Spaltung in p-Phenylendiamin und Benzaldehyd. Ersteres lässt sich durch Auftreten des charakteristischen Chinongeruches erkennen. Als Zwischenprodukt bei dieser Reaktion entsteht Dibenzyliden-p-Phenylendiamin.

Verhalten des Dibenzyl-p-Phenylen-Diamins gegen Säuren.

Bei Behandlung alkoholischer Lösungen von Dibenzyl-p-Phenylendiamin mit anorganischen Säuren bemerkte man stets zuerst eine prächtige intensive Rotfärbung bevor auf Ueberschuss der Säure die Lösung farblos wurde. Zugleich erfolgte die Abscheidung des Salzes.

Das chlorwasserstoffsaure Salz wurde dargestellt, indem man zu der alkoholischen Lösung der Base alkoholische Salzsäure gab und mit Aether versetzte. Dieses, sowie das bromwasserstoffsaure Salz, das auf analoge Weise durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Base erhalten wurde, ist rein weiss und zeigt blättchenartigen Habitus von seidenartigem Glanze.

Die Analyse bestätigte für das chlorwasserstoffsaure Salz die Formel:

$$C_{20} H_{22} N_2 Cl.$$

0,2415 gr angewandte Substanz ergaben:
0,2015 gr AgCl, entsprechend
0,0473 gr Cl =
19,58 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 19,66 %	19,58 %

Eine Brombestimmung bestätigte für das bromwasserstoffsäure Salz die Formel:

$$C_{20} H_{22} N_2 Br.$$

0,2450 gr angewandte Substanz ergaben:
0,1965 gr Ag Br, entsprechend
0,0857 gr Br. =
35,55 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 35,49 %	35,55 %

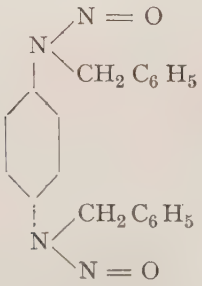
Das schwefelsaure Salz ist ungemein leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und konnte aus diesem Grunde in fester Form nicht dargestellt werden.

Mit alkoholischer Oxalsäure in gleichem Verhältnisse versetzt, ergibt die alkoholische Lösung der Base nach dem Einengen der Flüssigkeitsmenge auf dem Wasserbade ein schwach rosa gefärbtes Krystallpulver. In gleicher Weise wurde auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung von Dibenzyl-p-Phenylendiamin das pikrinsaure Salz dargestellt.

Dieses krystallisiert aus Alkohol, sowie aus Benzol in Form schwach gelblich-braun gefärbter Krystallblättchen, die sternförmig gruppiert sind.

Die Krystallform des Oxalates war selbst mit Zuhülfenahme des Mikroskopes nicht deutlich zu erkennen.

Dibenzyl-p-Phenylendiamin-Dinitrosamin.



Das Dinitrosamin des Dibenzyl-p-Phenylendiamins erhält man, wenn die Base unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst und unter sorgfältiger Kühlung und fortwährendem Umrühren eine wässerige Lösung von Natriumnitrit eingetragen wird.

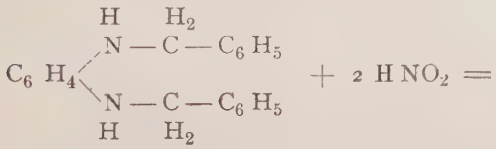
Die Lösung färbt sich anfangs prächtig rot, dann gelb, und gegen Ende der Reaktion fällt das Nitrosamin in Form gelblichweisser Flocken aus, welche unter dem Mikroskop kleine verzweigte Nadeln erkennen lassen.

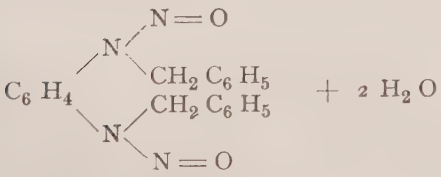
Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert erscheint das Dinitrosamin in Gestalt schwach gelb gefärbter Nadeln.

Desgleichen ist es auch in Aether, Benzol und Ligroin löslich; vollkommen unlöslich jedoch in kaltem und heissen Wasser. Bei 147^0 schmilzt es unter gleichzeitiger Zersetzung.

Mit Phenol und Schwefelsäure liefert dasselbe die *Liebermann*'sche Reaktion, indem es sich rot färbt; auf Zusatz von Alkali wird die Lösung tiefblau.

Der Prozess findet in folgendem Sinne statt:



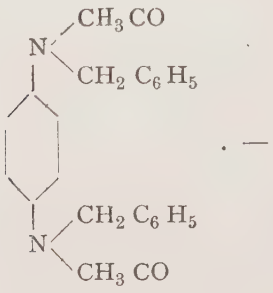


Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1255 gr Substanz gaben bei 22^0 und 743 mm Druck 18,5 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20} H_{18} N_4 O_2$	
N = 16,18 %	16,31 %

Diacetyl-dibenzyl-p-Phenylendiamin.



Bringt man ein Molekül Dibenzyl-p-Phenylendiamin mit einem Moleküle Essigsäureanhydrid zusammen, so löst sich die Base unter lebhaftem Erwärmen in demselben auf. Zur vollständigen Beendigung der Reaktion erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade.

Alsdann giesst man die dickflüssige rotbraun gefärbte Masse in Wasser und erhält ein schweres Oel, das zu einem festen Körper erstarrt.

Zur Entfernung der noch anhaftenden Essigsäure wurde die Acetylverbindung mit Wasser aufgekocht.

Sie ist unlöslich in Wasser, löslich hingegen in Alkohol, Ligroin und Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln mehrfach umkrystallisiert, wird sie in Form rein weisser, säulenartiger Kryställchen erhalten, welche bei 124^0 ohne Zersetzung zu erleiden schmelzen.

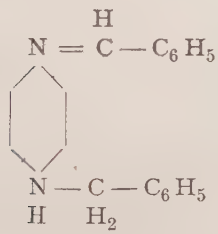
Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1630 gr Substanz gaben 0,4625 gr CO_2 und 0,0965 gr H_2O.

II. 0,2550 gr Substanz gaben 17,8 ccm N bei 20^0 und 736 mm Druck.

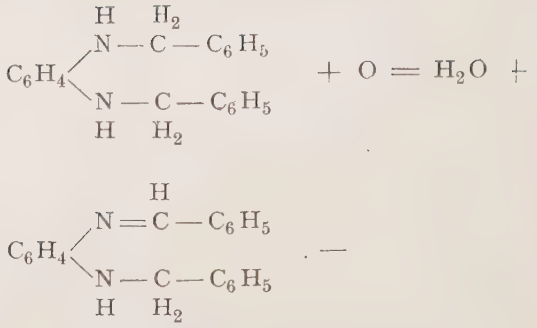
Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{24} H_{24} N_2 O_2$		I.	II.
C	77,41	77,36	—
H	6,45	6,63	—
O	8,60	—	—
N	7,52	—	7,72

Dihydro-dibenzyliden-p-Phenylendiamin.



Dibenzyl-p-Phenylendiamin wurde in Xylol gelöst und ungefähr zwei Stunden mit dem gleichen Molekül gelben Quecksilberoxyds im lebhaften Sieden unterhalten. Letzteres färbte sich hierbei bald schwarz; nach beendigter Reaktion wurde die Lösung abfiltriert und bis auf ein Drittel ihres früheren Volumens eingeengt. Nach dem Erkalten wurde ein Ueberschuss von Ligroin zugegeben. Man erhielt einen dicken gelbgefärbten Krystallbrei. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das Dihydrodibenzyliden-p-Phenylendiamin stark glänzende gelbe Blättchen, welche bei 92° unzersetzt schmelzen.

Die Oxydation dürfte im Sinne folgender Gleichung vor sich gehen:



Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1210 gr Substanz gaben: 0,3715 gr CO_2 und 0,0685 gr H_2O.

II. 0,1745 gr Substanz gaben: 0,5350 gr CO_2 und 0,1005 gr H_2O.

III. 0,1540 gr Substanz gaben 13,5 ccm N bei 13^0 und 742 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{20}H_{18}N_2$	I.	II.	III.
C	83,91	83,71	83,55	—
H	6,29	6,28	6,39	—
N	9,79	—	—	10,11

Die Base ist löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, desgleichen in Aether.

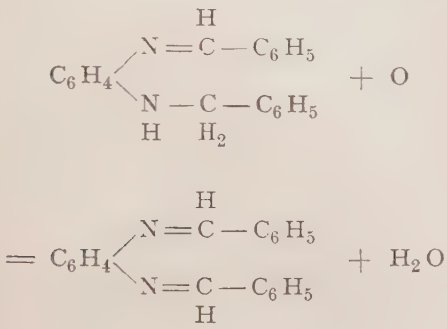
Einen mit diesem Körper vollständig identischen erhält man schon in der Kälte, wenn man die ätherische Lösung von Dibenzyl-p-Phenylendiamin mit trockenem Bleisuperoxyd kräftig schüttelt.

Der Aether nimmt hierbei eine stark dunkelgelbe Farbe an und hinterlässt nach dem Verdunsten schwach gelbgefärbte Krystallblättchen von Dihydrodibenzyliden-p-

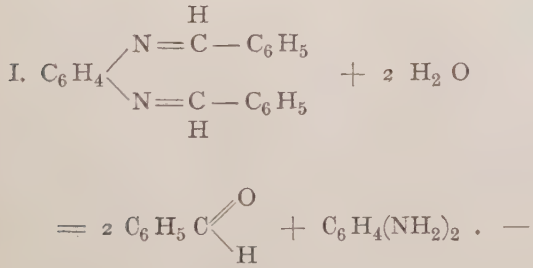
Phenylendiamin, welche ebenfalls den Schmelzpunkt von 92° besitzen.

Dem Tageslichte ausgesetzt, färbt sich die Base bald rötlichbraun.

Mit Schwefelsäure und Dikaliumdichromat erwärmt erleidet die Base unter Wasserabspaltung eine Zersetzung in Dibenzyliden - p - Phenylendiamin im Sinne folgender Gleichung:



Dieses erfährt bei weiterer Oxydation eine Spaltung in Benzaldehyd und p-Phenylendiamin, welch letzteres eine weitere Oxydation zu Chinon erfährt:

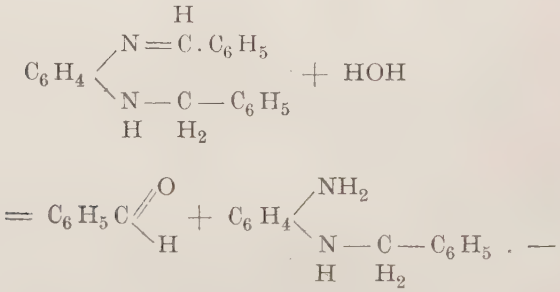


II. $C_6H_4(NH_2)_2 + 4\,O = C_6H_4O_2 + 2\,H_2O.$

Sowohl der Geruch des Benzaldehyds, als auch der des Chinons lassen sich beide deutlich erkennen.

Erhitzt man die Base für sich mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt ebenfalls ein lebhafter Geruch nach Benzaldehyd auf. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Vorgang sich derart vollzieht, dass Monobenzyl-p-Phenylendiamin sich bildet. Diesen Körper stellte *Boeddinghaus* [1]) aus Nitrosobenzylanilin durch Einwirken von wässerigen Ammoniak und Schwefelwasserstoff dar und konstatierte dessen Schmelzpunkt bei 30°.

Folgende Gleichung möge den Prozess der Oxydation des Dihydrodibenzyliden-p-Phenylendiamins veranschaulichen:



Gleichzeitig wäre dieser Körper identisch mit dem von *Meldola* und *Coste* [2]) durch Reduktion von Benzyl-p-nitroanilin mit Zinn und Salzsäure erhaltenen.

Die Base wurde durch Behandlung ihrer schwefelsauren Lösung mit Wasserdampf vom freiwerdenden Benzaldehyd befreit, mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgezogen.

---

[1]) An. 263, 202.

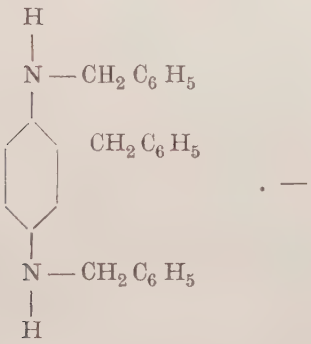
[2]) Journ. of the Chem. Soc. 1889. 590.

Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickflüssiges Oel von gelber Farbe. Dasselbe konnte weder durch längeres Stehen, noch durch Kälte zum Erstarren gebracht werden.

Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung der Base erhalten.

Dasselbe ist rein weiss, färbt sich jedoch schon beim Abfiltrieren mit der Saugpumpe sehr rasch rot.

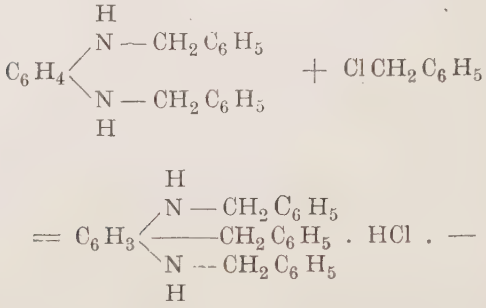
Dibenzyl-p-Diamidodiphenylmethan.



Diesen Körper erhielt man bei der Darstellung des Dibenzyl-p-Phenylendiamins durch Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Benzylchlorid auf 150—160° als Nebenprodukt.

Sowie bei diesem Prozesse durch die freiwerdende Salzsäure aus noch nicht in Reaktion getretenem p-Phenylendiamin sich dessen salzsaures Salz bildet, scheint eine Condensation im Benzolkerne zu erfolgen. Es wird dann von dem bereits gebildeten Dibenzyl-p-Phenylendiamin ein weiteres Molekül Benzylchlorid unter Bildung von salzsaurem Dibenzyl-p-Diamidodiphenylmethan aufgenommen.

Der Vorgang dürfte alsdann im Sinne folgender Gleichung stattfinden:



Das beim Abfiltrieren der wässrigen Lösung des salzsauren Dibenzyl-p-Phenylendiamins auf dem Filter zurückbleibende dickflüssige Oel erstarrte nach kurzer Zeit zu einer festen glasartigen Masse. Diese bestand aus dem salzsauren Salze des Dibenzyl-p-Diamidodiphenylmethans und salzsaurem p-Phenylendiamin.

Diese Masse wurde pulverisiert und mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure nach längerem Kochen auf dem Wasserbade allmählich in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Alkali zu der erkalteten Lösung erfolgte ein gelblichweisser flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren durch Kochen mit Wasser von dem anhaftenden p-Phenylendiamin getrennt wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert erhielt man das Dibenzyl-p-Diamidodiphenylmethan in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, das selbst unter dem Mikroskope keine Krystallform erkennen lässt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1880 gr Substanz gaben 0,5920 gr CO_2 und 0,1210 gr H_2O.

II. 0,1905 gr Substanz gaben 13 ccm N bei 22^0 und 737 mm Druck.

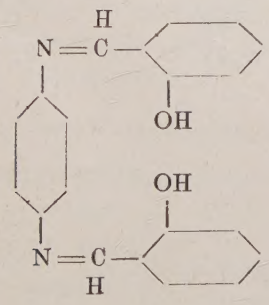
	Berechnet für: $C_{27}H_{26}N_2$	Gefunden: I.	II.
C	85,71	85,85	—
H	6,87	7,13	—
N	7,38	—	7,49

Die Base schmilzt bei 147°. Versetzt man ihre alkoholische Lösung nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure unter sorgfältiger Kühlung mit wässriger Natriumnitritlösung, so erhält man zunächst eine prächtig tiefblaue Färbung. Nach kürzerem Stehen an der Luft, sowie auch auf weiteren Zusatz von Natriumnitritlösung geht diese Färbung sehr rasch ins Grünliche, dann ins Gelbliche über; es scheidet sich daraus bei Zusatz von Wasser ein bräunlich gefärbtes Oel ab.

Dieses wurde in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Aetzkali und Verdunsten des Aethers resultiert ein gelbgefärbtes Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Mit Schwefelsäure und Phenol giebt dasselbe die *Liebermann*'sche Reaktion, indem zunächst eine pupurrote Färbung auftritt. Auf Zusatz von Alkali wird die Lösung nicht, wie man erwarten sollte, blau, sondern grün.

Ortho-Dioxydibenzyliden-para-Phenylendiamin.



p-Phenylendiamin und Salicylaldehyd wurden im Verhältnisse von einem Molekül Diamin auf zwei Moleküle-Aldehyd gemischt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.

Schon nach kurzer Zeit beschlug sich der innere Teil des Kolbenhalses mit Wassertröpfchen und nahm der Kolbeninhalt eine orangegelbe Farbe an. Beim Erkalten desselben erhält man eine feste Masse, welche in Alkohol nur schwer löslich ist. Leichter löslich ist das o-Dioxydibenzyliden-p-Phenylendiamin in Aether, Benzol und Ligroin. Man erhält es aus diesen Lösungsmitteln in Form orangegelber Nädelchen, welche einen opalisierenden Glanz besitzen.

Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 202°.

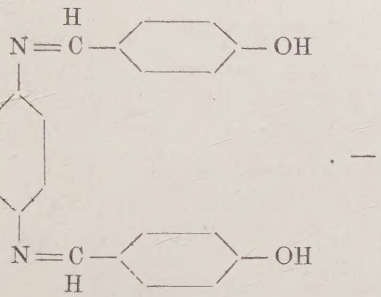
Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1365 gr Substanz gaben 0,0655 gr H_2O und 0,3790 gr CO_2.

II. 0,1105 gr Substanz gaben 9,1 ccm N bei 20° und 735 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	I.	II.
C	75,94	75,73	—
H	5,06	5,34	—
N	8,86	—	9,10
O	10,12	—	—

Para-Dioxydibenzyliden-para-Phenylendiamin.



Das p-Dioxydibenzyliden-p-Phenylendiamin wurde erhalten, indem man ein Molekül p-Phenylendiamin mit zwei Molekülen p-Oxybenzaldehyd in alkoholischer Lösung mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzte. Man erhielt eine weiss bis grau gefärbte krystallinische Masse, welche in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. In Wasser ist die Base vollständig unlöslich und wurde durch Auskochen mit Wasser von unverändertem p-Phenylendiamin und p-Oxybenzaldehyd befreit.

Aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, erschien das p-Dioxydibenzyliden-p-Phenylendiamin in Form eines grauen, krystallinischen Pulvers, das unter dem Mikroskope kleine verfilzte Nadeln erkennen lässt.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

I. 0,1617 gr Substanz gaben: 0,4495 gr CO_2 und 0,0765 gr H_2O.

II. 0,1255 gr Substanz gaben: 9,8 ccm N bei 19^0 und 742 mm Druck.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{20}H_{16}N_2O_2$	I.	II.
C	75,94	75,75	—
H	5,06	5,25	—
N	8,86	—	8,97
O	10,12	—	—